

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-314625
(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int. Cl. B32B 27/36
B32B 1/02
B32B 15/08

(21)Application number : 06-109332 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD
(22)Date of filing : 24.05.1994 (72)Inventor : KUZE KATSURO
MORI KUNIHARU
NAGANO HIROMU
ISAKA TSUTOMU

(54) POLYESTER COMPOSITE FILM FOR METAL LAMINATE, LAMINATED METAL PANEL AND METAL CONTAINER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester composite film enhanced in moldability and heat resistance, suppressed in the elution of an oligomer and capable of being thermally bonded to a metal panel by laminating an adhesive layer composed of polyester having a specific m.p. to a base material layer composed of a compsn. containing a specific polyester copolymer.

CONSTITUTION: A base material layer composed of a compsn. containing 70-98wt.% of polyethylene terephthalate and 2-30wt.% of a butylene terephthalate copolymer containing 90mol% or more of a butylene terephthalate unit is prepared and an adhesive layer composed of polyester with an m.p. of 180-240° C is laminated to the single surface of the base material layer to obtain a polyester composite film for a metal laminate. Herein, the content of an ethylene terephthalate cyclic trimer in the composite film is pref. 0.7wt.% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2001
[Date of sending the examiner's decision
of rejection]
[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of

rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3396954

[Date of registration] 14. 02. 2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-314625

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7421-4F		
1/02		7415-4F		
15/08	1 0 4 A	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109332

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 久世 勝朗

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 森 邦治

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 永野 熙

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム、ラミネート金属板及び金属容器

(57) 【要約】

【目的】 成形性および耐熱性に優れ、オリゴマーの溶出が抑制され、かつ金属板に対して熱接着し得る金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム、該フィルムがラミネートされた金属板、および金属容器を提供する。

【構成】 複合フィルムは、ポリエチレンテレフタレート70～98重量%とポリブチレンテレフタレート2～30重量%とを含む組成物よりなる基材層面に、融点180～240℃のポリエステルよりなる接着層が積層されている。複合フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量は0.7重量%以下が好ましい。および金属板の少なくとも片面に、前記複合フィルムが、該フィルムの接着層と金属板とが接するようにラミネートされたラミネート金属板。および前記ラミネート金属板が成形されてなる金属容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート70～98重量%と、ポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単位が90モル%以上のブチレンテレフタレート共重合体2～30重量%とを含む組成物よりなる基材層の少なくとも片面に、融点が180～240℃のポリエステルよりなる接着層が積層されていることを特徴とする、金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム。

【請求項2】 複合フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量が、0.7重量%以下であることを特徴とする、請求項1記載のポリエステル系複合フィルム。

【請求項3】 複合フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量が、0.5重量%以下であることを特徴とする、請求項1記載のポリエステル系複合フィルム。

【請求項4】 金属板の少なくとも片面に、請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステル系複合フィルムが、該フィルムの接着層と金属板とが接するようにラミネートされたラミネート金属板。

【請求項5】 請求項4記載のラミネート金属板が成形されてなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、清涼飲料、ビール、缶詰等の主として食料品容器用の金属材料にラミネートされるポリエステル系複合フィルムおよび該フィルムがラミネートされた金属板、並びに該ラミネート金属板を例えば缶状に成形してなる金属容器に関するものである。さらに詳しくは、絞り加工等の製缶加工をする際に優れた成形加工性を示し、かつ接着剤を用いることなく熱接着ができるので接着剤に起因する残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響を回避でき、更に、レトルト処理等食品充填後の加熱処理によりラミネートされたフィルムから溶出するオリゴマー量が抑制された、金属とのラミネート用に好適なポリエステル系複合フィルムおよび該フィルムがラミネートされたラミネート金属板、並びに該ラミネート金属板を缶状に成形してなる金属容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、金属缶の内面および外面の腐食防止には一般的には塗料が塗布され、その塗料としては熱硬化性樹脂が使用されている。また、他の腐食防止方法として、熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法がある。例えば、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィン系フィルムを、加熱したティンフリースチールにラミネートすることが試みられている。さらに、耐熱性の良好なポリエステル系フィルムを金属板にラミネートし、該ラミネート金属板を金属缶に利用することが検討されてい

る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 熱硬化性樹脂塗料を塗装する方法では、その多くは溶剤型塗料が用いられる。そして、その塗膜の形成には150～250℃で数分という高温・長時間加熱が必要であり、かつ焼き付け時に多量の有機溶剤が飛散するため、工程の簡素化や公害防止等の改良が要望されている。また、上記のような条件で形成される塗膜中には、少量の有機溶剤が残存することが避けられず、例えば上記塗膜が形成された金属缶に食料品を充填した場合、有機溶剤が食料品に移行し、食料品の味や臭いに悪影響を及ぼす。さらに、塗料中に含まれる添加剤や架橋反応の不完全さに起因する低分子量物質が食料品に移行し、上記残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。

【0004】 熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法により、上記課題のうち、工程の簡素化や公害防止等の課題は解決できる。しかし、熱可塑性樹脂フィルムのうち、例えばポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン系フィルムを用いた場合は、耐熱性が低くレトルト処理（加熱処理）により白色化し、ラミネート金属板からフィルムが剥離することがある。また、ポリオレフィン系フィルムは柔らかいため、耐スクラッチ性が劣るという問題がある。フィルムの耐スクラッチ性が劣ると、例えば製缶工程でラミネート金属板の毎葉を移送する時や巻締め加工等の加工工程で、フィルム表面にスクラッチ傷が発生し、商品価値が低下するという問題がある。さらに、ポリオレフィン系フィルムを用いる方法では、熱硬化性樹脂塗料を用いる方法でみられた残留溶剤の移行による問題点は解決されるけれども、成膜時に発生した低分子量物質や熱安定剤等の添加剤の食料品への移行によって、食料品の味や臭いに悪影響を及ぼす。また、ポリオレフィン系フィルムは、食料品中の香気成分を吸着し、耐フレーバー性に劣る問題がある。

【0005】 一方、熱可塑性樹脂フィルムとして、ポリエステル系フィルムを用いる方法は、上記ポリオレフィン系フィルムが有する問題点が改良され、これまでのところ最も好ましい方法である。ポリエステル系フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するとして注目され、これをベースとしたいいくつかの提案がなされている。たとえば、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルによる接着を介して金属板にラミネートし、このラミネート金属板を製缶材料として用いる方法（特開昭56-10451号公報、特開平1-192546号公報）、非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、このラミネート金属板を製缶材料として用いる方法（特開平1-192545号公報）等が提案されている。しかし、これらの方法では、成形加工性や製缶加工工程での熱処理や内容

物充填後のレトルト処理工程で、フィルムの密着不良に伴うフィルム剥離が生ずる等の耐熱性不足の問題がある。また、ポリエステル系フィルムは、耐熱性が優れており熱安定剤等の添加剤が不要であり、かつ低分子量物質の生成も少なく、上記ポリオレフィン系フィルムに比べて該低分子量物質の移行による食料品の味や臭いの問題は大幅に改良される。しかし、ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステル系フィルムには、重合工程や成膜工程で生成する低分子量化合物、いわゆるエチレンテレフタレート環状三量体を主体とするオリゴマー（以下、オリゴマーということもある）が含まれており、該オリゴマーがフィルムから溶出して食料品に移行したり、ラミネートフィルム表面に析出して外観を損ねるという問題があり、その解決が望まれていた。

【0006】本発明の目的は、上記従来技術の諸問題を解決し、成形性および耐熱性に優れ、オリゴマーの溶出が抑制され、かつ、金属板に対して熱接着が可能なポリエステル系複合フィルムを提供することにある。また、本発明の目的は、成形性および耐熱性に優れ、製缶が容易になされ得るラミネート金属板を提供することにある。さらに、本発明の目的は、加熱処理されてもラミネートされたフィルムの剥離が発生せず、かつ、充填された食料品にオリゴマーが移行したり、ラミネートフィルム表面にオリゴマーが析出することがない金属容器を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルムは、ポリエチレンテレフタレート70～98重量%と、ポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単位が90モル%以上のブチレンテレフタレート共重合体2～30重量%とを含む組成物よりなる基材層（A層）の少なくとも片面に、融点が180～240℃のポリエステルよりなる接着層（B層）が積層されていることを特徴とするものである。本発明において、複合フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量が、0.7重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがさらに好ましい。また、本発明のラミネート金属板は、金属板の少なくとも片面に、前記のポリエステル系複合フィルムが、該フィルムの接着層と金属板とが接するようにラミネートされたものである。また、本発明の金属容器は、前記のラミネート金属板が成形されてなるものである。

【0008】以下、本発明について詳しく説明する。本発明において、基材層（A層）は、ポリエチレンテレフタレート70～98重量%と、ポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単位が90モル%以上のブチレンテレフタレート共重合体2～30重量%とを含むポリエステル組成物よりなる。この組成範囲にお

いてのみ、ラミネート後の耐衝撃性に優れており製缶加工工程でフィルムにクラックを発生させることなく成形ができ、かつ、ラミネート後の熱履歴によるフィルムの収縮量が小さく、たとえばレトルト処理等の加熱処理においてフィルムのしわの発生や剥離等が起らず、金属貼合わせ用フィルムとして有用に用いることができる。好ましい組成範囲は、ポリエチレンテレフタレート75～95重量%、ポリブチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート単位が90モル%以上のブチレンテレフタレート共重合体5～25重量%である。

【0009】上記ブチレンテレフタレート共重合体のテレフタル酸以外のポリカルボン酸成分としては、たとえば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等が例示できる。上記のうち、耐フレーバー性の低下が少ない点から、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の使用が好ましい。また、上記ブチレンテレフタレート共重合体の多価アルコール成分としては、グリコールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ヘキサジオール、ドデカンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノール誘導体のエチレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール類等が例示できる。これらのうち、好ましくはエチレングリコールである。また、本発明において用いられるブチレンテレフタレート共重合体は、ブチレンテレフタレート単位が90モル%以上のものである。ブチレンテレフタレート単位が90モル%未満の共重合体は、耐熱性が劣り、かつ経済的に不利であるという問題がある。ブチレンテレフタレート共重合体は好ましくは、ブチレンテレフタレート単位が95モル%以上のものである。

【0010】本発明において、接着層（B層）は、融点が180～240℃のポリエステルよりなる。ポリエステルの融点が180℃未満では、ポリエステルの耐熱性が低く、ラミネート加工時にしわが発生したり、また、ラミネート金属板をレトルト処理等の加熱処理をすると、ラミネートフィルムが白色化したり剥離したりするので好ましくない。逆に240℃を超えると、ポリエステルの熱接着性が低下し、ポリエステル以外に接着剤によるラミネートが必要になる。その結果、接着剤に含まれる有機溶剤が残存し食料品の味や臭いに悪影響を及ぼす。好ましいポリエステルの融点の範囲は190～235℃である。このポリエステルの融点の制御は、次に述べるポリエステルの共重合成分の種類や量を選ぶことにより設定することができる。

【0011】接着層に用いられるポリエステルは、主としてポリカルボン酸と多価アルコールとが重縮合されてなるものである。上記接着層用のポリエステルの構成するポリカルボン酸成分としてはジカルボン酸が挙げられ、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が例示できる。また、上記ポリエステルを構成する多価アルコール成分としてはグリコールが挙げられ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノール誘導体のエチレンオキサイド付加体等の芳香族ジオール類等が例示できる。

【0012】本発明においては、接着層用のポリエステルとして、経済性の点よりポリエチレンテレフタレートにイソフタレート成分が共重合された共重合体の使用が好ましい。この場合には一般に、テレフタレート単位とイソフタレート単位のモル比率はテレフタレート/イソフタレートが94/6~69/31である。本発明においては、他の共重合成分を用いることも何ら制限を受けない。なお、該ポリエステルは、接着強度等の理由から、極限粘度で0.5以上のものであることが好ましい。

【0013】本発明において、上記基材層構成用および接着層構成用のポリエステルには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤等を配合させることは何ら制限を受けない。

【0014】また、これら基材層構成用および接着層構成用ポリエステルの製造方法も何ら制限はなく、エステル交換法あるいは直接重合法のどちらの製造法で製造されたものであっても良い。また、分子量を高めるために固相重合法で製造したものであっても良い。固相重合法の採用は、次に説明するエチレンテレフタレート環状三量体の含有量を低くする意味で好ましい方法である。

【0015】本発明においては、重合工程や製膜工程で生成したエチレンテレフタレート環状三量体（オリゴマー）の上記複合フィルム中の含有量は、ポリエステル全量に対する割合で0.7重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.6重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。このことによって該オリゴマーの溶出をより一層抑制することができる。上記オリゴマーの含有量が0.7重量%を超えると、上記ポリエステル系複合フィルムをラミネートしたラミネート金属板

が成形されてなる金属容器に食料品を充填した後、レトルト処理等による加熱処理を行うと、フィルムからのオリゴマー溶出が多くなり、該ラミネートフィルムが缶内面ラミネートフィルムの場合は、食料品にオリゴマーが移行し食品の味や臭いに対して悪影響をおよぼすので好ましくない。また、缶外面ラミネートフィルムの場合は、フィルム表面にオリゴマーが析出し外観の美観が損なわれるので好ましくない。

【0016】ポリエステル系フィルム中のオリゴマーの含有量を0.7重量%以下に調整する方法には特に制限はなく、例えばポリエステル系フィルムを製膜後に、フィルムから水や有機溶剤でエチレンテレフタレート環状三量体を抽出除去することで達成できる。また、エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルの原料として用いることにより達成できる。後者の方法を採用することが経済的であり推奨される。上記エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステル原料を製造する方法も何ら制限はなく、減圧加熱処理法、固相重合法、水や有機溶剤による抽出方法およびこれらの方法を組合わせた方法等を挙げることができる。特に固相重合法でエチレンテレフタレート環状三量体量を低減させた後、水抽出により更に該環状三量体を低減させる方法は、原料ポリエステル中の該環状三量体含有量が少なく、かつ、製膜工程での該環状三量体の生成量が抑えられるので最も好ましい方法である。

【0017】本発明のポリエステル系複合フィルムの基材層の厚みは、一般に3~50 μ m、好ましくは5~20 μ mである。3 μ m未満では、フィルムの取扱性が難しくラミネート加工性が悪化したり、製缶工程等でピンホールやクラック等の欠陥の発生により耐食性が悪くなる危険があるので好ましくない。逆に50 μ mを超えると、金属板の耐食性等の保護効果が飽和し経済的でなく、フィルム自体の内部応力が大きくなり、接着性に対して悪影響をおよぼす懸念があるので好ましくない。一方、本発明のポリエステル系複合フィルムの接着層の厚みは、一般に1~15 μ m、好ましくは2~10 μ mである。1 μ m未満では、金属板との密着性が不十分となるので好ましくない。逆に15 μ mを超える場合は、金属板との密着性が飽和し、かつ、耐熱性が低下するので好ましくない。

【0018】本発明の基材層の少なくとも片面に接着層が積層されたポリエステル系複合フィルムの製造方法としては、上記の要件を満足できるフィルムが形成できれば特に制限はなく、例えば多層押出し法、押出しラミネート法等で製造される。本発明では、経済性の理由から多層押出し法で製造することが好ましい。

【0019】本発明のラミネート金属板は、金属板の片面あるいは両面に、上記ポリエステル系複合フィルムを、該フィルムの接着層と金属板とが接するようにラミネートして得られるものである。用いられる金属板とし

ては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。

【0020】上記ポリエステル系複合フィルムを金属板にラミネートするときは、該複合フィルムの接着層面と金属板面とが接するように行うことが重要である。該組合せとすることにより、初めて本発明の効果を発現することができる。ラミネート法としては、従来公知の方法が適用でき特に限定されないが、本発明で、有機溶剤フリーが達成でき、残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響が回避できるサーマルラミネート法で行うことが好ましい。なかでも、金属板の通電加工によるサーマルラミネート法が特に推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

【0021】なお、本発明では、接着剤を用いて複合フィルムを金属板にラミネートできることはいうまでもない。

【0022】本発明の金属容器は、上記ラミネート金属板を用いて成形することによって得られる。この金属容器の成形方法は特に限定されるものではない。また、金属容器の形状も特に限定されるものではないが、絞り成型、絞りしごき成型、ストレッチドロー成型等の成型加工により製缶されるいわゆる2ピース缶への適用が好ましいが、例えばレトルト食品やコーヒー飲料等の食料品を充填するのに好適な天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶へも適用可能である。

【0023】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記に実施例によって制限を受けるものではなく、前述の趣旨を逸脱しない限度において実施することはいずれも本発明の技術的範囲に入る。

【0024】実施例で用いた各種の測定および評価方法は次の通りである。

(1) 融点

各層の組成物を300℃で5分間加熱溶解し混合した後、液体窒素で急冷して得たサンプル10mgを用い、N₂気流中、示差走査型熱量計を用いて10℃/分の速度で昇温してサーモグラフを測定し、融解に伴う吸熱ピークの頂点温度を融点とした。

【0025】(2) 耐衝撃性評価

フィルムを、225℃に加熱したテンフリー鋼板(T-1、0.29mm)の両面にポリエステル接着層面が接着するように、水冷ロールで圧着した後、水中にて急冷してラミネート鋼板を得た。該ラミネート鋼板にデュボン衝撃テスト(衝撃子先端径12.7mm、衝撃子重量1kg、衝撃子落下高さ30cm)により、該鋼板の一方のフィルム面側から衝撃を与えた。そして、図1に示す方法で、該衝撃部を介して通ずる電流値を測定した。すなわち、図1を参照して説明すると、衝撃部(2)が形

成されたラミネート鋼板(1)を、衝撃部(2)が凹状となったフィルム(1a)面側を上にして底板として用い、この鋼板(1)上に、内径20mm、高さ60mmのポリ塩化ビニール製円筒(3)を置いた。この円筒(3)の高さ中央部にはPt電極(4)が水平方向に設けられている。そして、図1のように、Pt電極(4)の上まで1%塩化ナトリウム水溶液(5)を注いだ。衝撃部(2)の他方のフィルム(1b)面側とPt電極(4)との間にPt電極(4)を負極として6Vの直流電源を負荷した後、30秒後の電流値を電流計(6)で測定した。この電流値が小さい程、耐衝撃性は良好である。ここでは、両面ラミネート鋼板について示したが、片面ラミネート鋼板についても同様に測定することができる。

【0026】(3) 加熱後の収縮量の評価

耐衝撃性評価に用いたと同じ方法で得たラミネート鋼板(1)から3cm×3cmの切断片を作製し、図2(A)に示すように、この切断片のフィルム(1a)面側に幅(L1)0.3mmの2本の切れ目(7)を入れたサンプルを作成した。そして、このサンプルを230℃で10分間加熱した後、図2(B)に示すように、切れ目(7)の幅(L2)を測定した。これにより、フィルムの収縮量(L2-L1)を評価した。

【0027】(4) エチレンテレフタレート環状三量体の定量

ポリエステル系複合フィルムをヘキサフルオロイソプロピルアルコール/クロロホルム=2/3(V/V)に溶解し、メタノールでポリエステルを沈殿させ、沈殿物を濾別する。濾液を蒸発乾固し、該蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解する。該溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、該複合フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体を定量した。

【0028】(5) オリゴマー溶出の判定

10cm角のラミネート鋼板を500ccの蒸留水とともに、120℃で30分間レトルト処理をする。処理後のラミネート鋼板を風乾し、そのフィルム表面の状態をルーペで観察し、以下に示す基準に基づきオリゴマー溶出の有無を判定した。

有：フィルム表面にオリゴマーの結晶が観察される。

無：フィルム表面にオリゴマーの結晶が観察されない。

【0029】【実施例1】基材層(A層)用レジンとして、平均粒径1.5μmの球状シリカ0.10重量%を含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.30重量%のポリエチレンテレフタレート80重量部と、極限粘度0.85のポリブチレンテレフタレート20重量部とのブレンド品を用いた。一方、接着層(B層)用レジンとして、平均粒径1.5μmの球状シリカ0.08重量%を含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.28重量%である、テレフタル酸/イソフタル酸(モル比8

8/12)とエチレングリコールとからの共重合ポリエステル(融点225℃)を用いた。上記A層用レジンおよびB層用レジンそれぞれ別々の押出し機で溶融させ、これらの溶融体をダイ間で合流させた後、冷却ドラム上に押出し無定形シートとした後、100℃で縦方向に3.5倍、横方向に4.0倍延伸し、180℃で熱固定して、A層厚み22μmおよびB層厚み3μm(総厚み25μm)のポリエステル系複合フィルムを得た。該複合フィルムを、225℃に加熱したテンフリー鋼板(T-1、0.29mm)の両面にB層面が接着するように、水冷ロールで圧着した後、水中にて急冷してラミネート鋼板を得た。得られたポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板の特性を表1に示す。本実施例で得られたポリエステル系複合フィルムがラミネートされたラミネート鋼板は、耐衝撃性が良好で、かつ、ラミネート後の熱履歴によるフィルムの収縮量が小さく、更に、オリゴマーの溶出量が少なく、ラミネート鋼板として高品質であった。このように、本実施例で得られたポリエステル系複合フィルムは金属ラミネート用フィルムとして高品質であった。本実施例で得られたラミネート鋼板(両面ラミネート)を絞り成型で2ピース缶に製缶したところ、製缶過程で該複合フィルムにクラックの発生がなく高速度で製缶できた。また、該成形缶にウーロン茶を充填しレトルト処理をしたが、上記複合フィルムからオリゴマーや有機溶剤等が移行することなく、味や臭いに変化が無い商品価値の高いものであった。さらに、上記レトルト処理をしても底蓋外面にオリゴマーの析出は認められなかった。

【0030】[比較例1]実施例1において、A層用レジンとしてポリブチレンテレフタレート配合せず、ポリエチレンテレフタレートのみを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。本比較例で得られたラミネート鋼板は、耐衝撃性に劣り、かつ、ラミネート後の熱履歴によるフィルムの収縮量が大きく、実用性の低いものであった。このように、本比較例で得られたポリエステル系複合フィルムは、金属ラミネート用フィルムとしては、実用性の低いものであった。また、実施例1と同様にしてラミネート鋼板(両面ラミネート)を製缶したが成型工程でフィルムにクラックが入り商品価値の低いものしか得られなかった。

【0031】[比較例2]実施例1において、A層用レジンとしてポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとの配合比を60/40(重量比)とした以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。本比較例で得られたラミネート鋼板は耐衝撃性に劣るものであり、ポリエステル系複合フィルムは金属ラミネート用フィルムとして実用性の低いものであった。

【0032】[比較例3]実施例1において、B層用レジンとして実施例1のA層用レジンを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムを得た。得られたフィルムを用いて実施例1と同様にしてテンフリー鋼板にラミネートしたが接着強度が低く、金属ラミネート用フィルムとしては実用性の低いものであった。

【0033】[比較例4]実施例1において、A層用レジンとして実施例1のB層用レジンを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。本比較例で得られたラミネート鋼板は耐衝撃性に劣るものであり、ポリエステル系複合フィルムは金属ラミネート用フィルムとして実用性の低いものであった。

【0034】[比較例5]実施例1において、B層用レジンとして、実施例1でA層用レジンとして用いたポリエチレンテレフタレート40重量部と、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.29重量%のテレフタル酸/イソフタル酸(モル比90/10)とエチレングリコールとからの共重合ポリエステル60重量部との配合物(配合物の溶融押出し後の融点240℃)を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムを得た。得られたフィルムを用いて実施例1と同様にしてテンフリー鋼板にラミネートしたが、接着強度は低いものであった。ラミネート温度を240℃に上げてラミネートすることで接着強度の点は改良されたが、得られたラミネート鋼板は、耐衝撃性が劣り、かつ、ラミネート後の熱履歴によるフィルムの収縮量が大きく、実用性の低いものであった。このように、本比較例のポリエステル系複合フィルムは、金属ラミネート用フィルムとして実用性の低いものであった。

【0035】[比較例6]実施例1において、B層用レジンとして、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.30重量%の、テレフタル酸とエチレングリコール/ネオペンチルグリコール(70/30モル比)との共重合レジン(融点160℃)を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムを得た。得られたフィルムを用いて実施例1と同様にしてテンフリー鋼板にラミネートしたが、ラミネート後の熱履歴による収縮量が大きくしわの発生があり、金属ラミネート用フィルムとしては実用性の低いものであった。

【0036】[比較例7]比較例6において、A層用レジンおよびB層用レジン中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量をそれぞれ1.0重量%および0.72重量%とした以外は、比較例6と同様にしてポリエステル系複合フィルムを得た。得られたフィルムを用いて実施例1と同様にしてテンフリー鋼板にラミネートしたが、ラミネート後の熱履歴による収縮量が大きくしわの発生があった。また、オリゴマー溶出量が多く、ラミネ

ート鋼板として低品質であった。このように、本比較例で得られたポリエステル系複合フィルムは、金属ラミネート用フィルムとして低品質であった。

【0037】〔実施例2〕A層用レジンとして、平均粒径3.0 μ mのトリメチロールプロパントリメタアクリレートで架橋した球状のポリメチルメタアクリレート粒子0.15重量%を含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.33重量%のポリエチレンテレフタレート85重量部と、極限粘度0.80のテレフタル酸/イソフタル酸（モル比95/5）と1,4ブタンジオールとからの共重合ポリエステル15重量部とよりなるブレンド品を用いた。一方、B層用レジンとして、平均粒径3.0 μ mのトリメチロールプロピレントリメタアクリレートで架橋した球状のポリメチルメタアクリレート粒子0.1重量%を含み、抽出法で低オリゴマー化した極限粘度0.70、エチレンテレフタレート環状三量体含有量0.28重量%のテレフタル酸/イソフタル酸（モル比83/17）とエチレングリコールとからの共重合ポリエステル（融点215 $^{\circ}$ C）を用いた。A層用レジンおよびB層用レジンをこのように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。また、実施例1と同様にしてラミネート鋼板（両面ラミネート）を製缶した。本実施例で得られたポリエステル系フィルム、ラミネート鋼板および金属缶は、実施例1と同様に高品質であった。

【0038】〔実施例3〕実施例1において、A層とB層の厚みをそれぞれ12 μ mと8 μ mとした以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。また、実施例1と同様にしてラミネート鋼板（両面ラミネート）を製缶した。本実施例で得られたポリエステル系フィルム、ラミネート鋼板および金属缶は、実施例1と同様に高品質であった。

【0039】〔実施例4〕実施例1において、A層用レジンのポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレ

フタレートの配合比を85/15（重量比）とした以外は、実施例1と同様にしてポリエステル系複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。これらの特性を表1に示す。また、実施例1と同様にしてラミネート鋼板（両面ラミネート）を製缶した。本実施例で得られたポリエステル系フィルム、ラミネート鋼板および金属缶は、実施例1と同様に高品質であった。

【0040】

【発明の効果】本発明のポリエステル系複合フィルムは、上述したように、接着剤を用いることなく熱接着ができ、ラミネート後の熱履歴によるフィルムの収縮量が小さくしわの発生が起らないので、金属ラミネート用フィルムとして非常に好適である。

【0041】また、本発明のラミネート金属板は耐衝撃性に優れるので、これを金属容器材料として用いることによって、絞り成型やストレッチドロー成型等の成型加工を受けてもフィルムにクラックが入ることなく高速で製缶ができ、耐腐食性の優れた缶を得ることができる。また、ラミネート金属板は、接着剤を使用することなく製造されるので、接着剤に起因する残留溶剤の溶出がなく、このラミネート金属板から製造される金属容器は、食料品を充填しても、食料品の味や臭いに対する悪影響がない。また、充填した食料品をレトルト処理等の加熱処理を行なっても、ポリエステル系複合フィルムからのエチレンテレフタレート環状三量体（オリゴマー）の溶出量が抑制されるので、該オリゴマーが食品へ移行したり、フィルム表面に析出して表面外観の低下が起らない。

【0042】このように、本発明のポリエステル系複合フィルムは、金属板との熱接着が可能であり、かつ、成型性に優れており、さらに、加熱されてもオリゴマーの溶出が抑制されるので、ラミネート金属板や金属容器、特にレトルト食品充填用金属容器用のラミネート用フィルムとして極めて有用である。

【0043】

【表1】

	フィルム特性	ラミネート鋼板特性		
	複合フィルムA層 中のエチレンテレ フタレート環状三 量体量 (重量%)	耐衝撃性 (導通テストの 電流値、mA)	加熱処理による 収縮量 (mm)	オリグマー 溶出の有無
実施例 1	0.30	0	0	無
2	0.35	0	0.03	無
3	0.30	0	0	無
4	0.32	0	0	無
比較例 1	0.33	9	3.0	無
2	0.38	3.5	0	無
3	—	—	—	—
4	0.35	40	0	無
5	0.30	3.5*	2.2*	無*
6	0.30	0	3.0	無
7	1.0	0	3.0	有

* ポリエステルフィルムと鋼板とのラミネートを240℃にて行なった。

【図面の簡単な説明】

【図1】ラミネート金属板の耐衝撃性評価方法を説明するための図である。

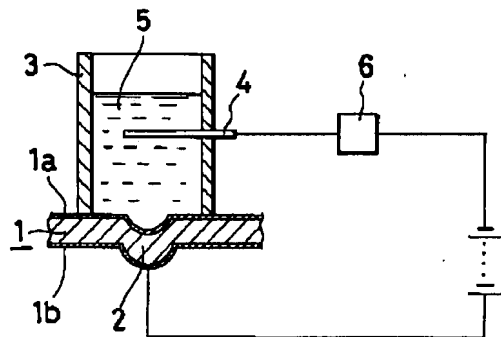
【図2】ラミネート金属板上のフィルムの加熱後の収縮量評価方法を説明するための図である。

【符号の説明】

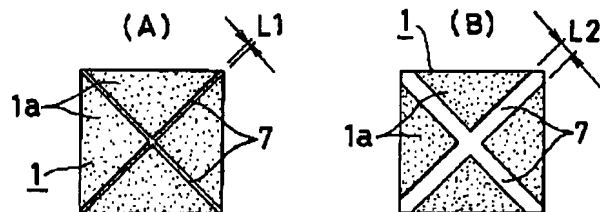
(1) …ラミネート鋼板
(1a)(1b)…フィルム

(2) …衝撃部
(3) …円筒
(4) …Pt電極
(5) …塩化ナトリウム水溶液
(6) …電流計
(7) …切れ目
(L1)…処理前の切れ目(7)の幅
(L2)…処理後の切れ目(7)の幅

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 井坂 勤

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡
績株式会社内